



(11) **EP 0 875 540 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
04.11.1998 Bulletin 1998/45

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C09D 5/02, D06M 15/356,**  
**C08L 57/12**  
**// (C08L57/12, 57:04)**

(21) Numéro de dépôt: **98401009.0**

(22) Date de dépôt: **24.04.1998**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

• **Betremieux, Isabelle**  
**27170 Beaumontel (FR)**

(30) Priorité: **29.04.1997 FR 9705269**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**  
**92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)**

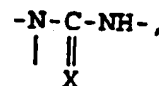
(74) Mandataire: **Rieux, Michel et al**  
**ELF ATOCHEM S.A.,**  
**Département Propriété Industrielle,**  
**4, Cours Michelet,**  
**La Défense 10,**  
**Cédex 42**  
**92091 Paris la Défense (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Vergé, Christophe**  
**27170 Beaumontel (FR)**

(54) **Système monocomposant à base de latex coréactifs**

(57) La présente invention porte sur un système monocomposant à base de latex coréactifs, susceptible de conduire à des revêtements réticulables à température ambiante et post-réticulables par traitement thermique, ledit système étant constitué par le mélange de deux dispersions de particules, (A) et (B), obtenues chacune par polymérisation en émulsion en milieu aqueux d'une composition de monomères respectivement A et B,

(a) au moins un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel



X représentant O ou S, entrant dans la composition de monomères A ; et

(b) au moins un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel aldéhyde ou aldéhyde masqué choisi parmi acétal, mercaptal, mercaptol, dioxolane et dithiolane, entrant dans la composition de monomères B.

## Description

La présente invention porte sur un système monocomposant à base d'un mélange de latex coréactifs, conduisant à des revêtements réticulables à température ambiante et post-réticulables par traitement thermique.

L'industrie des revêtements (peinture, adhésifs, papier, cuir, textile) utilise des latex comme liants dans des formulations filmogènes qui nécessitent dans certains cas une post-réticulation destinée à améliorer les propriétés des revêtements obtenus, en particulier au niveau de leur tenue aux solvants et de leurs propriétés mécaniques, et à réduire le collant superficiel, ce qui permet de diminuer, dans le cas des peintures extérieures, le potentiel de salissure.

Cette étape de post-réticulation doit être adaptée au domaine d'application et aux conditions de mises en oeuvre (le domaine des peintures ne permet pas d'envisager de traitement thermique du revêtement, alors que l'industrie textile utilise couramment des procédés de thermoréticulation à des températures de l'ordre de 160°C).

Quelle que soit l'application visée, l'objectif est néanmoins d'obtenir un système le plus réactif possible à la température la plus basse possible, tout en étant monocomposant, c'est-à-dire prêt à l'emploi et stable au stockage, les deux exigences étant bien souvent antagonistes.

La Société déposante a maintenant découvert un mélange de latex capable de répondre à l'ensemble de ces objectifs, car il est stable au stockage et il conduit à des films réticulables à température ambiante.

Les deux latex qui composent le mélange selon l'invention sont des latex fonctionnalisés, l'un par un groupement de type uréido, et l'autre par un groupement aldéhyde ou aldéhyde masqué. Une fois synthétisés, ces latex peuvent être mélangés sans que la réaction entre les fonctions précitées de chacun d'eux ne se produise au cours du stockage, et ils conduisent pendant ou après la coalescence à température ambiante à un film réticulé qui présente des propriétés améliorées par rapport aux latex de base, ladite réticulation pouvant être activée par un traitement thermique.

La découverte de cette combinaison de latex est d'autant moins évidente qu'il ne suffit pas que les fonctions précitées réagissent entre elles seulement pendant ou après la coalescence, car il faut encore que la cinétique de réticulation ne perturbe pas la coalescence des particules et donc la formation du film - une trop grande vitesse de réticulation pourrait en effet gêner la formation du film et rendre un système inutilisable.

Le brevet américain US-A-5 468 800, la demande internationale WO 95/09896 et le brevet allemand n° 4 439 457 décrivent l'utilisation d'un monomère à fonction uréido dans la synthèse de latex conduisant à des films réticulés à température ambiante par addition d'un polyaldéhyde ou d'un polyacétal. Est également mentionnée la possibilité d'utiliser des aldéhydes copolymérisables, comme la (méth)acroléine, ou des aldéhydes masqués, comme l'acrylate de diéthoxypropyle ou le méthacryloyloxopropyl-1,3-dioxolane ou le N-(1,1-diméthoxy-but-4-yl) méthacrylamide ou l'acrylamidobutyraldéhyde diéthyl acétal, ces monomères étant associés au monomère uréido lors de la synthèse du latex, et non pas sous forme de mélange des deux latex.

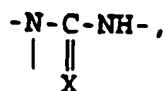
Par le brevet américain US-A-4 918 139 et le brevet européen 514 654, on connaît l'utilisation de monomères porteurs d'une fonction alcool et d'une fonction acétal, du type  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{OMe})_2$ , respectivement dans des copolymères acryliques et des copolymères comportant de l'éthylène, en vue de l'obtention de latex conduisant à des films thermoréticulables sans dégagement de formol, ces monomères remplaçant ici les monomères de type N-alkylol (méth)acrylamides.

Conformément à la présente invention, les synthèses séparées des deux latex fonctionnalisés permettent de préserver au mieux chacune des fonctions - la température de polymérisation étant généralement supérieure à la température ambiante -, ce qui permet une plus grande efficacité en post-réticulation lors de la coalescence du film (interdiffusion des chaînes entraînant la réaction entre les groupement fonctionnels) : en effet, si les deux fonctions sont associées dans le même latex, on aura de la préréticulation et donc peu ou pas de post-réticulation et même peut-être des problèmes de coalescence.

Un autre avantage réside dans le fait que l'absence de petites molécules réactives, susceptibles de diffuser dans les particules, garantit une meilleure stabilité au stockage, puisque, tant que l'on est à l'état de latex, le système stabilisant du latex évite le contact des particules, et donc la réaction entre les deux fonctions : uréido et aldéhyde.

La présente invention a donc d'abord pour objet un système monocomposant à base de latex coréactifs, susceptible de conduire à des revêtements réticulables à température ambiante et post-réticulables par traitement thermique, ledit système étant constitué par le mélange de deux dispersions de particules, (A) et (B), obtenues chacune par polymérisation en émulsion en milieu aqueux d'une composition de monomères respectivement A et B,

(a) au moins un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel



X représentant O ou S, entrant dans la composition de monomères A ; et

(b) au moins un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel aldéhyde ou aldéhyde masqué choisi parmi acétal, mercaptal, mercaptol, dioxolane et dithiolane, entrant dans la composition de monomères B.

Les monomères (a) peuvent être choisis parmi ceux représentés par les formules (I) à (III) ci-après :

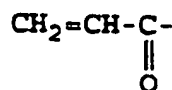
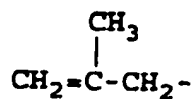


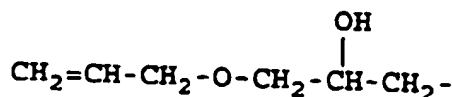
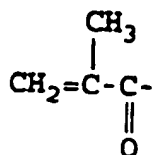
dans lesquelles :

- X représente O ou S ;
- R<sup>1</sup> est un groupement à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;
- R<sup>2</sup> est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ; et
- A est une chaîne alkylène à 2 ou 3 atomes de carbone qui peut être substituée par alkyle inférieur et/ou hydroxy et/ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et/ou qui peut être interrompue par carbonyle.

Le groupement R<sup>1</sup> ci-dessus peut être choisi parmi les groupes :

- CH<sub>2</sub>=CH-
- CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-
- 





- $\text{R}^3\text{-A}^1\text{-Alk-}$   
où :

- $\text{R}^3$  représente hydrogène, 3-alkyloxy-2-hydroxypropyle, vinyle, méthacryloyle, acryloyle ou méthacryloyloxyacéto
- $\text{A}^1$  représente O, NH ou  $\text{NR}^4$  ;
- $\text{R}^4$  représente 3-allyloxy-2-hydroxypropyle lorsque  $\text{R}^3$  représente 3-allyloxy-2-hydroxypropyle ;
- Alk représente une chaîne alkylène en  $\text{C}_2\text{-C}_8$  ; et

- 2-( $\beta$ -carboxyacrylamido)éthyle.

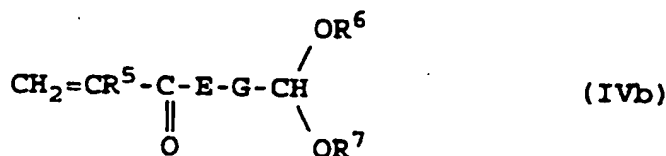
A titre d'exemples de monomères (a), on peut citer la N-(2-méthacryloyloxyéthyl) éthylène urée, la N-(2-acryloyloxyéthyl) éthylène urée, la N-(méthacrylamidométhylène) éthylène urée, la N-(acrylamidométhylène)-éthylène urée, la N-( $\beta$ -méthacrylamidoéthyl)-éthylène urée, la N-( $\beta$ -acrylamidoéthyl)-éthylène urée, la N-vinyl-éthylène urée, la N-vinyloxyéthyl-éthylène urée, la N-[ $\beta$ -méthacryloyloxyacétamido]-éthyl]-N,N'-éthylène urée, la N-[ $\beta$ -acryloyloxyacétamido]-éthyl]-éthylène urée, la 1-[2-[[2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propyl]amino]éthyl]-2-imidazolidone, la N-méthacrylamidométhyl urée, la N-méthacryloyl urée, le N-(3-[1,3-diazacyclohexan-2-one]propyl)méthacrylamide, la N-hydroxyéthyléthylène urée, la N-aminoéthyl éthylène urée, la N-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)aminoéthyl éthylène urée, la N-méthacrylaminoéthyl éthylène urée, la N-acrylaminoéthyl éthylène urée, la N-méthacryloxyacétoxyéthyl éthylène urée, la N-méthacryloxy-acétaminoéthyl éthylène urée et la N-di(3-allyloxy-2-hydroxy-propyl)aminoéthyl éthylène urée, la N-(2-acryloyl-oxy-éthyl)éthylène urée, la N-méthacrylamidométhyl urée, et les allyl alkyl éthylène urées.

Un monomère (a) particulièrement préféré est la N-(2-méthacryloyloxyéthyl)-éthylène urée (1-(2-méthacryloyloxyéthyl)-imidazolin-2-one).

Quant aux monomères (b), ils peuvent être choisis parmi les aldéhydes tels que l'acroléine, la méthacroléine, le formyl styrol, le crotonaldéhyde et les aldéhydes de formule :



et les aldéhydes masqués de formule :



formules (IVa) et (IVb) dans lesquelles :

- $\text{R}^5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- $\text{R}^6$  et  $\text{R}^7$ , identiques, représentent chacun un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , ou bien forment ensemble un groupe  $-\text{CH}_2-$

$CR^8R^9-(CH_2)_n-$  où  $n = 0$  ou  $1$  et  $R^8$  et  $R^9$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- E représente O, NH ou  $NR'$  ( $R' =$  alkyle en  $C_1-C_4$ ) ;
- G représente un reste alkylène en  $C_1-C_4$  ou un reste



où  $R^{10}$  représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en  $C_1-C_4$ .

Les monomères (b) préférés peuvent être choisis parmi :

- les N-(2,2-dialcoxy 1-hydroxy éthyl)-(méth)acrylamides et les N-(1,2,2-trialcoxy éthyl)-(méth)acrylamides, le terme alcoxy signifiant alcoxy en  $C_1-C_4$ , tels que
  - le N-(2,2-diméthoxy 1-hydroxy éthyl)-acrylamide ;
  - le N-(2,2-diméthoxy 1-hydroxy éthyl)méthacrylamide ;
  - le N-(1,2,2-triméthoxy éthyl)-acrylamide ;
  - le N-(1,2,2-triméthoxy éthyl)-méthacrylamide ;
  - le N-(2,2-dibutoxy 1-hydroxy éthyl)-acrylamide ;
  - le N-(2,2-dibutoxy 1-hydroxy éthyl)-méthacrylamide ;
  - le N-(1,2,2-tributoxy éthyl)-acrylamide ;
  - le N-(1,2,2-tributoxy éthyl)-méthacrylamide ;
- le 4-acrylamidobutyraldéhyde diméthyl ou diéthyl acétal ;
- le méthacrylamidoacétaldéhyde diméthyl acétal ;
- l'acrylate de diéthoxypropyle ;
- le méthacrylate de diéthoxypropyle ;
- l'acryloyloxopropyl-1,3-dioxolane ;
- le méthacryloyloxopropyl-1,3-dioxolane ; et
- le N-(1,1-diméthoxy-but-4-yl)méthacrylamide.

De préférence, le ou les monomères (a) et (b) représentent de 0,5 à 10% en poids, en particulier de 1 à 5% en poids, de la composition de monomères respectivement A et B. Les monomères (a) et (b) peuvent être introduits de façon homogène avec les autres monomères ou dans des gradients de compositions qui permettent de conduire à des produits ayant des densités de fonctions différentes.

Les proportions des deux latex coréactifs selon la présente invention sont choisies telles que la proportion du polymère (A) est comprise entre 5 et 95% en poids, en particulier entre 25 et 75% en poids, des polymères (A) et (B), et la proportion du polymère (B) est comprise entre 95 et 5% en poids, en particulier entre 75 et 25% en poids, des polymères (A) et (B), les extraits secs de chacune des dispersions étant généralement compris entre 20 et 60% en poids.

Par ailleurs, la dimension des particules de chacune des dispersions (A) et (B) est notamment comprise entre 50 et 500 nm.

Les monomères autres que les monomères (a) et (b) des deux dispersions de particules (A) et (B) de l'invention ne sont pas critiques, dès l'instant où les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des copolymères résultants ont été adaptées au domaine d'application visé. La combinaison de monomères capables de conduire à des homopolymères ayant différentes températures de transition vitreuse permet ainsi de régler la température de transition vitreuse de chacun des copolymères obtenus, c'est-à-dire par la combinaison de monomères conduisant à des  $T_g$  élevées avec des monomères conduisant à de basses  $T_g$ , ce qui est bien connu de l'homme du métier.

A titre d'exemples de monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une basse  $T_g$ , on peut citer l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthyl hexyle, l'acrylate de nonyle, le vinyl 2-éthyl hexanoate, etc.

A titre d'exemples de monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une température de transition vitreuse élevée, on peut citer le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, le styrène, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, etc.

Les deux latex selon l'invention sont préparés par polymérisation en émulsion dans les conditions bien connues de l'homme du métier. Ainsi, la réaction est préférentiellement conduite sous atmosphère inerte en présence d'amor-

ceurs radicalaires. Le système d'amorçage utilisé peut être un système Red-Ox tel que  $K_2S_2O_8$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  /  $Na_2S_2O_5$ ,  $Na_2SO_3$ , un système thermique tel que  $(NH_4)_2S_2O_8$ , les quantités utilisées étant comprises entre 0,2 et 1,0% en poids par rapport à la masse totale des monomères, préférentiellement entre 0,25 et 0,5% en poids.

La réaction de polymérisation en émulsion selon l'invention est menée à une température comprise entre 65 et 85°C et est fonction de la nature du système d'amorçage utilisé ; 65-75°C pour les systèmes Red-Ox à base de peroxydisulfate et de métabisulfite, 70-85°C pour les systèmes thermiques à base de peroxydisulfate seul.

La préparation des dispersions selon l'invention est effectuée de préférence selon un procédé de type semi-continu, permettant de limiter les dérives de composition qui sont fonction des différences de réactivité des différents monomères. L'introduction des monomères sous forme d'une préémulsion avec une partie de l'eau et des tensio-actifs est ainsi généralement réalisée sur une période de temps de 3 heures 30 à 5 heures. Il est également utile, bien que non indispensable, d'effectuer un ensemencement de 1 à 15% des monomères. Les systèmes émulsifiants utilisés dans le procédé de polymérisation en émulsion selon l'invention sont choisis dans la gamme des émulsifiants possédant une balance hydrophile/lipophile adaptée. Les systèmes préférés sont constitués par l'association d'un tensio-actif anionique, tel que le laurylsulfate de sodium, les nonylphénol sulfates éthoxylés en particulier à 20 - 25 moles d'oxyde d'éthylène, le benzène dodécylsulfonate et les alcools gras éthoxylés sulfates, et d'un tensio-actif non ionique, tel que les nonylphénols éthoxylés en particulier à 10 - 40 moles d'oxyde d'éthylène et les alcools gras éthoxylés.

La quantité totale d'émulsifiant est généralement comprise dans la gamme de 1 à 5% en poids et préférentiellement de 2 à 4% en poids par rapport aux monomères.

Les mélanges des dispersions (A) et (B) selon l'invention sont réalisés à la température ambiante.

Les films issus des mélanges de latex selon l'invention ont été analysés tels qu'obtenus après séchage à la température ambiante, puis après un traitement thermique supplémentaire de 15 minutes à 160°C.

Les propriétés des films qui ont été évaluées sont la résistance aux solvants qui est déterminée par des mesures de pourcentages d'insolubles d'éprouvettes immergées dans l'acétone à température ambiante pendant 24h et du pourcentage d'acétone absorbé par ces mêmes éprouvettes, appelé aussi "indice de gonflement", ainsi que les propriétés mécaniques du film au travers d'un test de traction (détermination de la contrainte et de l'allongement à la rupture).

Le degré de réticulation des films - qui gouverne les bonnes propriétés applicatives de celui-ci - est caractérisé par un taux d'insolubles le plus élevé possible, un indice de gonflement le plus faible possible, ainsi qu'une contrainte et un allongement à la rupture les plus élevés possibles.

L'existence d'une réticulation à température ambiante du film lors de la coalescence est mise en évidence par un film issu de mélange conduisant à des propriétés supérieures à celles des latex de départ alors que l'existence d'une réticulation en température du film est mise en évidence par la comparaison des propriétés avant et après traitement thermique.

Dans ces conditions, il a été observé que les mélanges de latex coréactifs selon l'invention conduisent à des films qui réticulent à température ambiante et présentent donc des propriétés améliorées.

La bonne stabilité au stockage des mélanges de latex, autrement dit la possibilité de produire des systèmes monocomposants, est vérifiée par la détermination des propriétés d'un film obtenu à partir du mélange ayant subi un stockage de 10 jours à 60°C et la comparaison de ces propriétés avec les propriétés du film issu du mélange fraîchement préparé. La stabilité des latex est également vérifiée par un suivi des caractéristiques de base du latex, à savoir la taille des particules, la viscosité, etc...

Les propriétés des films issus des mélanges de l'invention avant et après traitement thermique pendant 15 minutes à 160°C sont égales quel que soit le traitement subi par les mélanges de latex (mélange frais ou ayant subi un traitement de 10 jours à 60°C), montrant la bonne stabilité au stockage des mélanges.

La présente invention porte également sur l'utilisation du système monocomposant à base de latex coréactifs, tel que défini ci-dessus, comme liant dans des compositions destinées à constituer un revêtement réticulable, tel qu'une peinture dans le domaine du bâtiment, un vernis ou un apprêt pour cuirs, un apprêt pour textile, un vernis de protection pour bois, ou dans des compositions pour le couchage du papier ; comme liant et/ou agent d'imprégnation pour diverses matières textiles tissées ou non-tissées, papier, carton, nappes de fibres ; et comme adhésif, notamment dans l'industrie du bois.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces Exemples, les parties et pourcentages sont en poids sauf indication contraire. A l'Exemple 1, les quantités des ingrédients des formulations et des monomères sont exprimées en parties de matières actives.

#### Exemple 1 : Synthèse d'un latex A et d'un latex B

##### Mode opératoire général

Dans un réacteur de 3 l, équipé d'une circulation d'eau chaude dans la double enveloppe, d'une agitation centrale

# EP 0 875 540 A1

et d'un condenseur, on introduit un pied de cuve formulé comme suit :

- Eau 54,00 parties
- Alcool gras éthoxylé sulfate de sodium à 32% dans l'eau 0,25
- Alcool gras éthoxylé à 65% dans l'eau 0,05

On homogénéise et on porte à 75°C.

Lorsque la température du pied de cuve atteint 75°C, on coule, en l'espace de 4 heures, la préémulsion et la solution d'amorceur, formulées comme suit :

## Préémulsion

- Eau 62,00 parties
- Alcool gras éthoxylé sulfate de sodium à 32% dans l'eau 2,25 parties
- Alcool gras éthoxylé à 65% dans l'eau 0,45 parties
- Monomères 100,00 parties

## Solution d'amorceur

- Eau 6,00 parties
- Persulfate de sodium 0,30 parties

On laisse réagir une heure supplémentaire à 75°C,

On refroidit jusqu'à la température ambiante et on filtre sur une toile de 100 µm.

## Préparation des latex A et B

On a synthétisé les latex A et B à partir des monomères respectivement A et B tels qu'indiqués dans le Tableau 1, dans lequel sont également indiquées les caractéristiques des latex obtenus.

Tableau 1

Monomères		
• Acrylate d'éthyle	A	B
• 1-(2-méthacryloyloxyéthyl)-imidazolin-2-one en solution à 50% dans le méthacrylate de méthyle, commercialisé par la Société "ELF ATOCHEM" sous la dénomination "NORSOCRYL 104"	90	98
• N-(2,2-diméthoxy 1-hydroxy éthyl)acrylamide (CH <sub>2</sub> =CH-CONH-CHOH-CH(OMe) <sub>2</sub> ) en solution aqueuse à 50%	10	2
Latex		
Extrait sec (%)	A	B
pH	45,3	43,8
Diamètre (nm)	1,6	3,2
	141	149

## Exemple 2 : Réticulation et aptitude à la réticulation de films issus des latex A et B

Le degré de pré-réticulation d'un film obtenu à partir du latex A et d'un film obtenu à partir du latex B, par séchage à 23°C, 50% d'humidité relative, a été déterminé, sur des éprouvettes de 10 x 25 mm et d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm, après immersion pendant 24 heures dans l'acétone à température ambiante (mesure de la résistance au solvant acétone) par une mesure des pourcentages d'acétone absorbée (indice de gonflement) et des taux d'insolubles. Les résultats (à chaque fois moyenne de 3 mesures) sont rapportés dans le Tableau 2.

De la même façon, on a déterminé le degré de post-réticulation thermique sur des films obtenus à partir des latex respectivement A et B, séchés comme précédemment, puis soumis à un traitement thermique pendant 15 minutes à 160°C. Les résultats sont également indiqués dans le Tableau 2.

Tableau 2

Film obtenu à partir du latex	A	B
Indice de gonflement (23°C) (%)	10,9	∞
Indice de gonflement (160°C) (%)	8,3	6,8
% Insolubles (23°C)	72,3	0
% Insolubles (160°C)	90,5	95,1

Le film de latex A présente un certain degré de pré-réticulation et une légère aptitude à la post-réticulation thermique, alors que le film de latex B n'est absolument pas pré-réticulé, mais présente une excellente aptitude à la réticulation thermique.

Exemple 3 : Mélanges de latex coréactifs

On a mélangé à température ambiante les latex A et B dans différentes proportions. Les caractéristiques des films provenant de ces mélanges ont été examinées comme à l'Exemple 2 : après séchage à 23°C, 50% HR, puis après traitement thermique pendant 15 minutes à 160°C.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 3, lequel reprend également, à des fins de comparaison, les données du Tableau 2.



Tableau 3

Latex ou Mélange n°	Latex A (%)	Latex B (%)	Indice de gonflement (23°C) (%)	Indice de gonflement (160°C) (%)	% Insolubles (23°C)	% Insolubles (160°C)
1	100	0	10,9	8,3	72,3	90,5
2	75	25	8,8	6,4	85,3	91,1
3	50	50	10,3	5,6	86,0	92,9
4	25	75	11,6	7,0	86,3	92,9
5	0	0	∞	6,8	0	95,1

## EP 0 875 540 A1

Les films obtenus à partir des mélanges des latex A et B présentent un degré de réticulation supérieur à celui des films obtenus à partir des latex de base A et B, traduisant l'existence d'une réticulation à température ambiante. Cette réticulation peut être augmentée par un traitement thermique.

### Exemple 4 : Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du film issu du mélange N°3 sont comparées aux propriétés mécaniques des films obtenus à partir des latex A et B, à l'aide d'un test de traction réalisé selon la norme ISO 527. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4

Film obtenu à partir du latex	Allongement à la rupture (%) séchage 23°C	Contrainte à la rupture (MPa) séchage 23°C	Allongement à la rupture (%) recuit 160°C	Contrainte à la rupture (MPa) recuit 160°C
A	488	1,15	440	0,64
B	1100	1,2	442	1,22
Mélange N°3	400	2,85	416	2,63

La contrainte à la rupture du film obtenu à partir du mélange est bien supérieure à celle des latex de base, mettant en évidence une réaction de réticulation à basse température.

### Exemple 5 : Stabilité au stockage

Le mélange N°3 est placé 10 jours à 60°C, puis refroidi à température ambiante. Un nouveau film est alors préparé comme précédemment par séchage du latex à 23°C. La résistance à l'acétone du film avant et après traitement thermique est comparée à celle du film issu du mélange frais, les résultats étant présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5

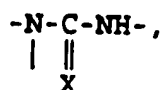
Film	Indice de gonflement (23°C) (%)	Indice de gonflement (160°C) (%)	% insolubles (23°C)	% insolubles (160°C)
Mélange N°3	10,3	5,6	86,0	92,9
Mélange N°3 (10j 60°C)	7,4	5,9	90,2	93,0

Les propriétés du film après vieillissement accéléré du latex pendant 10 jours à 60°C sont sensiblement équivalentes à celle du film obtenu sur le latex frais.

### Revendications

- Système monocomposant à base de latex coréactifs, susceptible de conduire à des revêtements réticulables à température ambiante et post-réticulables par traitement thermique, ledit système étant constitué par le mélange de deux dispersions de particules, (A) et (B), obtenues chacune par polymérisation en émulsion en milieu aqueux d'une composition de monomères respectivement A et B,

(a) au moins un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel



X représentant O ou S, entrant dans la composition de monomères A ; et

(b) au moins un monomère à insaturation éthylénique polymérisable par voie radicalaire, comportant un groupe fonctionnel aldéhyde ou aldéhyde masqué choisi parmi acétal, mercaptal, mercaptoï, dioxolane et dithiolane, entrant dans la composition de monomères B.

2. Système selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le ou les monomères (a) sont choisis parmi ceux représentés par les formules (I) à (III) ci-après :

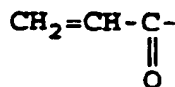
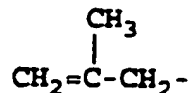


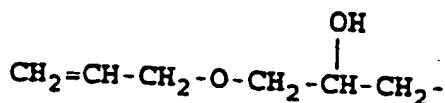
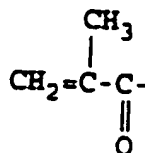
dans lesquelles :

- X représente O ou S ;
- R<sup>1</sup> est un groupement à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;
- R<sup>2</sup> est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ; et
- A est une chaîne alkylène à 2 ou 3 atomes de carbone qui peut être substituée par alkyle inférieur et/ou hydroxy et/ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et/ou qui peut être interrompue par carbonyle.

3. Système selon la revendication 2, caractérisé par le fait que R<sup>1</sup> est choisi parmi les groupes :

- CH<sub>2</sub>=CH-
- CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-
- 





- R<sup>3</sup>-A<sup>1</sup>-Alk-  
où :

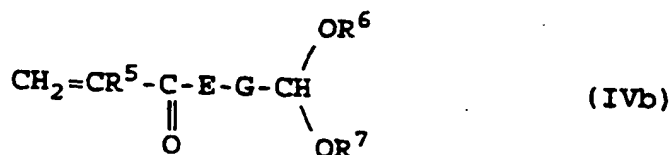
- R<sup>3</sup> représente hydrogène, 3-alkyloxy-2-hydroxypropyle, vinyle, méthacryloyle, acryloyle ou méthacryloyloxyacéto ;
- A<sup>1</sup> représente O, NH ou NR<sup>4</sup> ;
- R<sup>4</sup> représente 3-allyloxy-2-hydroxypropyle lorsque R<sup>3</sup> représente 3-allyloxy-2-hydroxypropyle ;
- Alk représente une chaîne alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ; et

- 2-(β-carboxyacrylamido)éthyle.

4. Système selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que le ou les monomères (a) sont choisis parmi la N-(2-méthacryloyloxyéthyl) éthylène urée, la N-(2-acryloyloxyéthyl) éthylène urée, la N-(méthacrylamidométhylène) éthylène urée, la N-(acrylamidométhylène)-éthylène urée, la N-(β-méthacrylamidoéthyl)-éthylène urée, la N-(β-acrylamidoéthyl)-éthylène urée, la N-vinyl-éthylène urée, la N-vinyloxyéthyl-éthylène urée, la N-[[2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propyl]amino]éthyl-2-imidazolidone, la N-méthacrylamidométhyl urée, la N-méthacryloyl urée, la N-(3-[1,3-diazacyclohexan-2-one]propyl)méthacrylamide, la N-hydroxyéthyléthylène urée, la N-aminoéthyl éthylène urée, la N-(3-allyloxy-2-hydroxypropyl)aminoéthyl éthylène urée, la N-méthacrylaminoéthyl éthylène urée, la N-acrylaminoéthyl éthylène urée, la N-méthacryloxyacétoxyéthyl éthylène urée, la N-méthacryloxy-acétaminoéthyl éthylène urée et la N-di(3-allyloxy-2-hydroxy-propyl)aminoéthyl éthylène urée, la N-(2-acryloyl-oxy-éthyl)éthylène urée, la N-méthacrylamidométhyl urée, et les allyl alkyl éthylène urées.
5. Système selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le monomère (a) est la N-(2-méthacryloyloxyéthyl)-éthylène urée (1-(2-méthacryloyloxyéthyl)-imidazolin-2-one).
6. Système selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le ou les monomères (b) sont choisis parmi les aldéhydes tels que l'acroléine, la méthacroléine, le formyl styrol, le crotonaldéhyde et les aldéhydes de formule :



et les aldéhydes masqués de formule :



formules (IVa) et (IVb) dans lesquelles :

- $R^5$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- $R^6$  et  $R^7$ , identiques, représentent chacun un groupe alkyle en  $C_1-C_8$ , ou bien forment ensemble un groupe  $-\text{CH}_2-\text{CR}^8\text{R}^9-(\text{CH}_2)_n-$  où  $n = 0$  ou  $1$  et  $R^8$  et  $R^9$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- $E$  représente  $O$ ,  $NH$  ou  $NR'$  ( $R' = \text{alkyle en } C_1-C_4$ ) ;
- $G$  représente un reste alkylène en  $C_1-C_4$  ou un reste



où  $R^{10}$  représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en  $C_1-C_4$ .

7. Système selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le monomère (b) est choisi parmi :

- les N-(2,2-dialcoxy 1-hydroxy éthyl)-(méth)acrylamides et les N-(1,2,2-trialcoxy éthyl)-(méth)acrylamides, le terme alcoxy signifiant alcoxy en  $C_1-C_4$ , tels que
  - le N-(2,2-diméthoxy 1-hydroxy éthyl)-acrylamide ;
  - le N-(2,2-diméthoxy 1-hydroxy éthyl)-méthacrylamide ;
  - le N-(1,2,2-triméthoxy éthyl)-acrylamide ;
  - le N-(1,2,2-triméthoxy éthyl)-méthacrylamide ;
  - le N-(2,2-dibutoxy 1-hydroxy éthyl)-acrylamide ;
  - le N-(2,2-dibutoxy 1-hydroxy éthyl)-méthacrylamide ;
  - le N-(1,2,2-tributoxy éthyl)-acrylamide ;
  - le N-(1,2,2-tributoxy éthyl)-méthacrylamide ;
- le 4-acrylamidobutyraldéhyde diméthyl ou diéthyl acétal ;
- le méthacrylamidoacétaldéhyde diméthyl acétal ;
- l'acrylate de diéthoxypropyle ;
- le méthacrylate de diéthoxypropyle ;
- l'acryloyloxypropyl-1,3-dioxolane ;
- le méthacryloyloxypropyl-1,3-dioxolane ; et
- le N-(1,1-diméthoxy-but-4-yl)méthacrylamide.

8. Système selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le ou les monomères (a) et (b) représentent de 0,5 à 10% en poids de la composition de monomères respectivement A et B.

9. Système selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que les proportions des deux latex coréactifs sont choisies telles que la proportion du polymère (A) est comprise entre 5 et 95% en poids des polymères (A) et (B), et la proportion du polymère (B) est comprise entre 95 et 5% en poids des polymères (A) et (B), les extraits secs de chacune des dispersions étant compris entre 20 et 60% en poids.

10. Système selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que la dimension des particules de chacune des dispersions (A) et (B) est comprise entre 50 et 500 nm.

11. Système selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que les monomères autres que les monomères (a) et (b) des deux dispersions de particules (A) et (B) sont choisis pour que les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des copolymères résultants soient adaptées au domaine d'application visé, par la combinaison de monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une  $T_g$  élevée avec des monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une basse  $T_g$ .

12. Système selon la revendication 11, caractérisé par le fait que les monomères capables de conduire à des homopolymères ayant une basse  $T_g$  sont choisis parmi l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthyl hexyle, l'acrylate de nonyle, le vinyl 2-éthyl hexanoate ; et les monomères capables de conduire à des homopolymères

## EP 0 875 540 A1

ayant une Tg élevée sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, le styrène, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide.

- 5 13. Utilisation d'un système monocomposant à base de latex coréactifs, tel que défini à l'une des revendications 1 à 12, comme liant dans des compositions destinées à constituer un revêtement réticulable, tel qu'une peinture dans le domaine du bâtiment, un vernis ou un apprêt pour cuirs, un apprêt pour textile, un vernis de protection pour bois, ou dans des compositions pour le couchage du papier ; comme liant et/ou agent d'imprégnation pour diverses matières textiles tissées ou non-tissées, papier, carton, nappes de fibres ; et comme adhésif, notamment dans 10 l'industrie du bois.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 0 875 540 A1



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 98 40 1009

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
	Aucun document pertinent relevé -----		C09D5/02 D06M15/356 C08L57/12 /(C08L57/12, 57:04)
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C09D D06M C08L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>27 juillet 1998</b>	Examineur <b>Schueler, D</b>
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : annexe-état technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03 02 (P04C02)